

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-3036

(P2001-3036A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

| | | | |
|---|------------------------|-------------------------------------|--|
| (51) Int.Cl. ⁷ C 09 K 3/14 H 01 L 21/304 | 識別記号 5 5 0 6 2 2 | F I C 09 K 3/14 H 01 L 21/304 | テマコード(参考) 5 5 0 Z 5 5 0 D 6 2 2 D |
|---|------------------------|-------------------------------------|--|

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-169428

(22)出願日 平成11年6月16日(1999.6.16)

(31)優先権主張番号 特願平10-174656

(32)優先日 平成10年6月22日(1998.6.22)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-116848

(32)優先日 平成11年4月23日(1999.4.23)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000236702

株式会社フジミインコーポレーテッド
愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1
番地の1

(72)発明者 井 上 穂

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1
番地の1 株式会社フジミインコーポレー
テッド内

(72)発明者 伊 東 真 時

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1
番地の1 株式会社フジミインコーポレー
テッド内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 研磨用組成物および表面処理用組成物

(57)【要約】

【課題】 抵抗率が0.1Ω・cm以下である、特にCZ法で製造された、低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工において、凹凸のない極めて平滑な研磨表面を形成することができ、研磨速度が大きく、循環使用した場合でも研磨速度の低下が小さい研磨用組成物、ならびに表面処理用組成物の提供。

【解決手段】 水、研磨材、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなる研磨用組成物、ならびに水、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなる表面処理用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水、研磨材、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなることを特徴とする、抵抗率が0.1Ω·cm以下であるシリコンウェーファー用の研磨用組成物。

【請求項2】研磨材が二酸化ケイ素である、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項3】二酸化ケイ素が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、および沈澱法シリカからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項1または2に記載の研磨用組成物。

【請求項4】添加剤が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化ジルコニウム、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二リン酸、ペルオキソ二リン酸カリウム、ペルオキソ炭酸カリウム、ペルオキソ炭酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸マグネシウム、およびペルオキソホウ酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項5】添加剤の含有量が、研磨用組成物の全重量を基準にして0.001～50重量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項6】研磨材の含有量が、研磨用組成物の全重量を基準にして0.01～50重量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項7】水溶性高分子化合物をさらに含んでなる、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項8】水溶性高分子化合物の含有量が、研磨用組成物の全重量を基準にして0.001～10重量%である、請求項7に記載の研磨用組成物。

【請求項9】水、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなることを特徴とする、抵抗率が0.1Ω·cm以下であるシリコンウェーファー用の表面処理用組成物。

【請求項10】添加剤が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化ジルコニウム、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二リン酸、ペルオキソ二リン酸カリウム、ペルオキソ炭酸カリウム、ペルオキソ炭酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸マグネシウム、およびペルオキソホウ酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項9に記載の表面処理用組成物。

ニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化ジルコニウム、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二リン酸、ペルオキソ二リン酸カリウム、ペルオキソ炭酸カリウム、ペルオキソ炭酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸マグネシウム、およびペルオキソホウ酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項9に記載の表面処理用組成物。

【請求項11】添加剤の含有量が、研磨用組成物の全重量を基準にして0.001～50重量%である、請求項9または10に記載の表面処理用組成物。

【請求項12】水溶性高分子化合物をさらに含んでなる、請求項9～11のいずれか1項に記載の表面処理用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェーファーの表面加工に好適な表面処理用組成物または研磨用組成物に関するものである。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、ウェーファー中にドーパントを多く含み、特に抵抗率が0.1Ω·cm以下である低抵抗シリコンウェーファーの鏡面加工において、研磨速度が大きく、凹凸の発生を低減させて極めて平滑な表面を形成させることができる表面処理用組成物または研磨用組成物に関するものである。

【0003】

【従来の技術】近年、コンピューターをはじめとするハイテク製品に使用される高性能半導体デバイスチップは、ますます高集積度化および高容量化が進み、高容量化によるチップサイズの大型化が進行しつつある。個別半導体、バイポーラIC、MOSIC、およびその他の高性能半導体デバイスに使用されるエピタキシャルウェーファーは、年々需要が増大しつつある。そして、半導体装置のデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、デバイス形成前のウェーファーに要求される加工面精度は厳しくなってきている。

【0004】加工面精度のパラメータとしては、各種表面欠陥、すなわちLPD、比較的大きな異物の付着、スクラッチ、表面粗さ、Hazeレベル、SSS(Sub-Surface Scratch、潜傷とも呼ばれる微細なスクラッチの一種)などが挙げられる。

【0005】LPDとは、ウェーファー表面に付着した微細な異物(以下、「パーティクル」という)に起因するものと、COP(Crystal Originated Particle)に起因するものがある。また、ウェーファーに付着する比較的大きな異物としては、研磨用組成物が乾燥した乾燥

ゲルおよびその他に起因するものがある。

【0006】これらLPDや比較的大きな異物が存在すると、後のデバイス形成工程においてパターン欠陥、絶縁物耐圧不良、イオン打ち込み不良、およびその他のデバイス特性の劣化を招来し、歩留まり低下の要因となり得るため、これら表面欠陥の少ないウェーファーまたはウェーファーの製造法が検討されている。

【0007】代表的な半導体基板であるシリコンウェーファーは、シリコン単結晶インゴットを切断（スライス）してウェーファーとしたものを、ラッピングと呼ばれる粗研磨を行い外形成形する。そして、スライスやラッピング工程においてウェーファー表面に生じたダメージ層をエッチングにより除去した後、ウェーファー表面を鏡面に研磨することによりシリコンウェーファーが製造される。この研磨は、複数の研磨工程、具体的には一次研磨、二次研磨および仕上げ研磨（ファイナルポリッシング）、からなることが一般的である。プロセスによっては、二次研磨が省略されることや、二次研磨と仕上げ研磨の間にさらに研磨工程が追加されることもある。

【0008】前記のシリコン単結晶インゴットは、CZ法またはFZ法によりシリコンの単結晶を成長させたものである。FZ法は不純物による汚染が少ないと、高抵抗率の単結晶を成長させることができるといった長所を有するが、単結晶製造法としての特殊性、大口径化および抵抗率制御の難しさなどの理由により、今日ではCZ法が主流を占めている。CZ法による単結晶成長は、減圧されたアルゴンガス雰囲気の気密容器内で、石英ルツボ中で加熱溶融されたシリコン融液から、その表面中央部で、所定の結晶方位の種子により単結晶の成長を開始し、所望の形状のインゴットとして引き上げられる。

【0009】一般に、前記シリコン融液中にアンチモン、ヒ素、ボロン、およびその他のドーパントを通常よりも多く含有させることにより、ウェーファーの抵抗率を低くすることが可能である。一般に、抵抗率が $0.1\Omega \cdot cm$ 以下のものは、低抵抗ウェーファーと呼ばれている。前記のエピタキシャルウェーファーは、低抵抗ウェーファーの表面に、化学的または物理的手段により結晶欠陥がないシリコン単結晶の薄膜（以下、「エピタキシャル層」という）を成長させたものである。

【0010】CZ法によりシリコン単結晶が引き上げられる際、シリコン融液中のドーパント物質は単結晶中に比較的取り込まれやすく、引き上げが進行するに伴いシリコン融液中のドーパント濃度は低下する。このため、インゴット中のドーパント濃度を一定にする目的で、引き上げ中に適切な量のシリコン融液またはドーパントが石英ルツボへ補充されるが、引き上げられたインゴット内のドーパント濃度を均一にするのは困難である。このような方法によって、ドーパントを含む融液から得たインゴットをスライスすると、ドーパント濃度のムラが同心円状にできやすいという傾向がある。

【0011】従来、通常の抵抗率のウェーファーの研磨には、水、二酸化ケイ素、および研磨促進剤、例えばアミンまたはアンモニア、を含有する研磨用組成物が用いられてきた。この研磨用組成物を用いて、ドーパント濃度の高い低抵抗ウェーファーを研磨加工すると、ウェーファー表面にドーパント濃度のムラに対応した同心円状の凹凸（以下、「抵抗縞」という）が発生することがある。この抵抗縞の発生は、研磨速度の大きい一次研磨で顕著に現れる。一次研磨のあとに行われる二次研磨または仕上げ研磨は、一般に一次研磨に比べて研磨速度が小さいため、一次研磨で発生した凹凸を二次以降の研磨加工で修正することは困難である。このような抵抗縞の発生を低減させる目的で、一次研磨に用いる研磨促進剤の添加量を減らしても、抵抗縞低減の効果は小さく、さらに研磨速度が著しく低下するという問題も生じる。また、実際の研磨工程においては、研磨用組成物を循環使用する場合があるが、組成物中の添加剤を減らして循環使用を重ねると研磨速度が著しく低下するという問題もあった。

【0012】一方、二次以降の研磨加工、特に仕上げ研磨、ではそれ以前の段階で研磨されたウェーファーの表面をより平滑にすることを目的とする。すなわち、二次以降の研磨加工においては、一次研磨で要求されるようなうねりや比較的大きな表面欠陥に対する加工修正能力が大きいことよりも、表面粗さを小さくすることが可能であり、微小突起、微細なピット、およびその他の小さな表面欠陥の発生を防止できることが重要である。さらには、生産性の観点から研磨速度が大きいことも重要である。本発明者らの知る限り、従来の2段階研磨においては、二次研磨において、表面粗さの小さいウェーファー表面を得ることが可能であったが、研磨速度が著しく小さく、実際の生産には不十分なものであったり、微小突起、微細なピット、およびその他の表面欠陥の発生を防止することは困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】このように、抵抗率が $0.1\Omega \cdot cm$ 以下の低抵抗ウェーファーの研磨加工において、研磨速度が大きく、抵抗縞の発生が少なく、極めて平滑な研磨表面を形成させることができる研磨用組成物または表面処理用組成物が求められていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、特にCZ法で製造された、抵抗率が $0.1\Omega \cdot cm$ 以下の低抵抗ウェーファーの研磨加工において、研磨速度が大きく、抵抗縞が発生しない極めて平滑な研磨表面を形成させることができる研磨用組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、研磨前の被研磨物の表面に作用して、研磨における抵抗縞の発生を低減し、かつ研磨後の被研磨面の表面浄化に効果のある表面処理

用組成物を提供することを目的とする。

【0015】<要旨>本発明の、 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるシリコンウェーファー用の研磨用組成物は、水、研磨材、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなること、を特徴とするものである。

【0016】また、本発明の、抵抗率が $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるシリコンウェーファー用の表面処理用組成物は、水、ならびに添加剤としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、第四級アンモニウム塩、過酸化物、およびペルオキソ酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなること、を特徴とするものである。

【0017】<効果>本発明の研磨用組成物は、抵抗率が $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、特にCZ法で製造された、低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工において、凹凸のない極めて平滑な研磨表面を形成することができ、研磨速度が大きく、循環使用した場合でも研磨速度の低下が小さいものである。

【0018】本発明の表面処理用組成物は、抵抗率が $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工の前後に用いることで、研磨処理における凹凸の発生を低減し、また研磨後の表面浄化に効果の高いものである。

【0019】[発明の具体的説明]

<添加剤>本発明の表面処理用組成物または研磨用組成物は、水と、添加剤を含んでなる。この添加剤は、研磨用組成物においては研磨促進剤としてケミカルな作用により研磨作用を促進し、研磨材を含まない表面処理用組成物としては、研磨に先立っての表面処理、または研磨後の表面リーン作用を有するものである。

【0020】このような添加剤として用いることのできるものは、下記のものである。

- (a) アルカリ金属の水酸化物、例えば水酸化カリウム、および水酸化ナトリウム、(b) アルカリ金属の炭酸塩、例えば炭酸カリウム、および炭酸ナトリウム、
- (c) アルカリ金属の炭酸水素塩、例えば炭酸水素カリウム、および炭酸水素ナトリウム、(d) 第四級アンモニウム塩、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、および水酸化テトラブチルアンモニウム、(e) 過酸化物、例えば過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化リチウム、過酸化カルシウム、および過酸化ジルコニアム、ならびに(f) ペルオキソ酸塩、例えばペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二リン酸、ペルオキソ二リン酸カリウム、ペルオキソ炭酸カリウム、ペルオキソ炭酸ナトリウム、ペルオキソホウ

酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸マグネシウム、およびペルオキソホウ酸カリウム。

【0021】これらの添加剤は組成物中に溶解していることが必要である。また、これらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の割合で併用することができる。

【0022】本発明の組成物におけるこれらの添加剤の含有量は、用いる化合物の種類、または組成物の使用目的などにより異なるが、組成物の全重量を基準にして一般には $0.001\sim 50$ 重量%である。

【0023】本発明の組成物を、一次研磨に用いる場合、添加剤濃度は比較的高濃度にすることが好ましい。特に、添加剤がアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、または炭酸水素塩である場合は、好ましくは $0.001\sim 30$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim 5$ 重量%、最も好ましくは $0.05\sim 3$ 重量%、である。また、添加剤が第四級アンモニウム塩である場合は、好ましくは $0.05\sim 15$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%、最も好ましくは $0.5\sim 5$ 重量%、である。添加剤が過酸化物である場合は、好ましくは $0.01\sim 50$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim 30$ 重量%、最も好ましくは $0.5\sim 25$ 重量%、である。添加剤がペルオキソ酸塩である場合は、好ましくは $0.01\sim 50$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim 30$ 重量%、最も好ましくは $0.5\sim 25$ 重量%、である。

【0024】一方、本発明の組成物を二次以降の研磨加工、特に仕上げ研磨に用いる場合は、低濃度であることが好ましい。特に、添加剤がアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、または炭酸水素塩である場合は、好ましくは $0.001\sim 30$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim 5$ 重量%、最も好ましくは $0.05\sim 3$ 重量%、である。また、添加剤が第四級アンモニウム塩である場合は、好ましくは $0.005\sim 15$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim 10$ 重量%、最も好ましくは $0.05\sim 5$ 重量%、である。添加剤が過酸化物である場合は、好ましくは $0.001\sim 50$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim 30$ 重量%、最も好ましくは $0.05\sim 25$ 重量%、である。添加剤がペルオキソ酸塩である場合は、好ましくは $0.001\sim 50$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim 30$ 重量%、最も好ましくは $0.05\sim 25$ 重量%、である。

【0025】これらの添加剤を研磨用組成物に用いた場合、添加量を増やすと研磨速度が大きくなり、循環使用した場合においても研磨速度の低下は小さくなる傾向があるが、過度に多いと研磨用組成物としてのケミカルな作用が強くなりすぎて、強いエッティング作用によるウェーファー表面の面荒れなどの表面欠陥が生じたり、研磨材である砥粒の分散安定性が失われて沈殿物が生じることがある、逆に余りに少ないと、研磨速度が小さく、研磨加工に長時間を要するため生産性が低下し、実用的で

はない。特に、研磨材としてフュームドシリカを用いる場合には、研磨用組成物にゲル化が生じたり、分散安定性が悪くなり、かつ組成物の粘度が過大となって取り扱いが困難となることがある。

【0026】また、これらの添加剤を含む表面処理用組成物を研磨処理後のリノス処理に用いる場合には、表面残留物や乾燥した研磨組成物の除去が容易となる。

【0027】<水溶性高分子化合物>本発明の組成物は、水溶性高分子化合物を含んでなることができる。特に、本発明の組成物を二次以降の研磨工程、特に仕上げ研磨、に用いる場合には、その組成物は水溶性高分子化合物を含むことが好ましい。研磨直後のウェーファー表面は親水性を有しており、この状態のウェーファー表面に研磨用組成物、空気中の塵およびその他の異物が付着した場合、組成物中の研磨材や異物が乾燥固化してウェーファー表面に固着し、ウェーファー表面にパーティクルを付着させる原因となることがある。これに対して、本発明の組成物において、水溶性高分子化合物は研磨終了から次工程である洗浄までのわずかな時間にウェーファー表面が乾燥しないようにウェーファー表面に親水性を持たせる作用を有する。使用する水溶性高分子化合物は、組成物中に溶存していることが必要である。

【0028】用いる水溶性高分子化合物は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、一般に、分子量が100,000以上、好ましくは1,000,000以上、の水溶性基を有する高分子化合物である。ここでいう水溶性基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、およびその他が挙げられる。このような水溶性高分子化合物は、具体的には、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールの少なくとも1種類であることが好ましい。また、セルロース誘導体は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、およびカルボキシメチルエチルセルロースからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類であることが好ましく、ヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。これらの水溶性高分子化合物は任意の割合で併用することもできる。

【0029】本発明の研磨用組成物の水溶性高分子化合物の含有量は、用いる水溶性高分子化合物の種類、あるいは組成物中のその他の成分の種類や含有量により異なるが、一般的には研磨用組成物の全量に対して、好ましくは0.001～10重量%、さらに好ましくは0.003～3重量%、より好ましくは0.005～0.3重量%、である。水溶性高分子化合物の添加量が前記範囲を超えて過度に多いと、組成物の粘度が過大となり、研磨パッドから組成物の廃液の排出性が悪化することがある。逆に余りに少ないと、研磨後のウェーファーの親水性が悪くなり、パーティクルが付着しやすくなる傾向に

ある。また、水溶性高分子化合物の組成物に対する溶解度は、その他の成分の含有量により異なるため、水溶性高分子化合物の添加量が上記の範囲内であっても、完全に溶解しなかったり、一度溶解した水溶性成分が析出することがある。このような析出物は、例えば研磨材粒子と凝集したりすることもあり、取り扱い性を損なうことがあるので、注意が必要である。

【0030】<研磨材>本発明の研磨用組成物は、前記した添加剤の他に研磨材を含むことができる。研磨材としては、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものを用いることができるが、二酸化ケイ素を用いることが好ましい。

【0031】本発明の研磨用組成物は、研磨材によりメカニカルな作用による研磨と、添加剤によりケミカルな作用による研磨または研磨補助作用を有するものであると考えられる。

【0032】二酸化ケイ素には、製造法や性状の異なるものが多種存在する。これらのうち、本発明の研磨用組成物に用いるのが好ましい二酸化ケイ素は、無定形二酸化ケイ素、例えばコロイダルシリカ、フュームドシリカ、または沈澱法シリカである。

【0033】これらのうち、コロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムをイオン交換して得られた超微粒子コロイダルシリカを粒子成長させるか、アルコキシランを酸またはアルカリで加水分解することにより製造されるのが一般的である。このような湿式法により製造されるコロイダルシリカは、通常、一次粒子または二次粒子の状態で水中に分散したスラリーとして得られる。このようなコロイダルシリカは、例えば触媒化成工業株式会社よりスフェリカスラリーの商品名で市販されている。

【0034】本発明において、コロイダルシリカを用いる場合、一般的には前記の方法で製造されたものを用いることができるが、半導体基板の研磨加工においては金属不純物が敬遠されることが多いので、高純度コロイダルシリカを用いることが好ましい。この高純度コロイダルシリカは、有機ケイ素化合物を湿式で加熱分解することにより製造され、金属不純物は極めて少なく、中性領域でも比較的安定であるという特徴を有する。

【0035】また、フュームドシリカは、四塩化ケイ素と水素を燃焼させることにより製造されるものである。気相法により製造されるこのフュームドシリカは、一次粒子が数個～数十個集まった鎖構造の二次粒子を形成しており、金属不純物の含有量が比較的少ないという特徴を有する。このようなフュームドシリカは、例えば日本アエロジル社よりAerosilの商品名で市販されている。

【0036】また、沈澱法シリカは、ケイ酸ナトリウムと酸とを反応させることにより製造される含水非晶質二酸化ケイ素である。湿式法により製造されるこの沈澱法シリカは、球状一次粒子がブドウ状に凝集して一つの塊

状粒子を形成しており、比表面積および細孔面積が比較的大きいという特徴を有する。このような沈澱法シリカは、例えば、シオノギ製薬社よりカーフレックスの商品名で市販されている。

【0037】なお、これらの二酸化ケイ素は、必要に応じて任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

【0038】二酸化ケイ素は、砥粒としてメカニカルな作用により被研磨面を研磨するものである。本発明の研磨用組成物に用いられる二酸化ケイ素の平均粒子径は光散乱法により測定された値から求められる平均的な二次粒子径で、一般的に10～3,000nmである。特に、コロイダルシリカの場合は、好ましくは10～1,000nm、より好ましくは15～500nm、最も好ましくは20～300nm、である。フュームドシリカの場合は、好ましくは50～300nm、より好ましくは100～300nm、最も好ましくは150～300nm、である。沈澱法シリカの場合は、好ましくは100～3,000nm、より好ましくは200～2,500nm、最も好ましくは300～2,000nm、である。

【0039】本発明の研磨用組成物において、二酸化ケイ素の平均粒子径がここに示した範囲を超えて大きいと、砥粒の分散が保てなくなり組成物の安定性が劣化したり、砥粒が著しく沈澱しやすくなったり、研磨されたウェーファー表面にスクラッチが発生する、などの問題が起こることがある。逆に、ここに示した範囲よりも小さいと、研磨速度が極端に小さく加工に長時間を要するために生産性が低下して実用的でない、などの問題が起ることがある。

【0040】研磨用組成物中の研磨材の含有量は、通常、組成物全量に対して一般に0.01～50重量%、より好ましくは0.05～30重量%、より好ましくは0.1～20重量%、である。研磨材の含有量が余りに少ないと、研磨速度も小さく加工に長時間を要するために生産性が低下し実用的でない場合がある。逆に余りに多いと均一分散が保てなくなり、かつ組成物粘度が過大となって取扱いが困難となることがある。

【0041】<表面処理用組成物および研磨用組成物>本発明の組成物は、一般に上記の各成分、すなわち表面処理用組成物においては添加剤、また研磨用組成物においては研磨材と添加剤、を所望の含有率で水に混合し、分散させ、添加剤を溶解させることにより調製する。これらの成分を水中に分散または溶解させる方法は任意であり、例えば、翼式攪拌機で攪拌したり、超音波分散により分散させる。また、これらの混合順序は任意であり、研磨用組成物において、研磨材の分散と添加剤の溶解のいずれを先に行ってもよく、また同時に行ってよい。

【0042】また、上記の組成物の調製に際しては、製品の品質保持や安定化を図る目的や、被加工物の種類、

加工条件およびその他の研磨加工上の必要に応じて、各種の公知の添加剤をさらに加えてもよい。

【0043】すなわち、さらなる添加剤の好適な例としては、下記のものが挙げられる。

(イ) 水溶性アルコール類、例えばエタノール、プロパンノール、およびエチレングリコール、およびその他、
(ロ) 界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダおよびナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物、およびその他、(ハ) 有機ポリアニオン系物質、例えばリグニンスルホン酸塩、およびポリアクリル酸塩、およびその他、(ニ) キレート剤、例えばジメチルグリオキシム、ジチゾン、オキシン、アセチルアセトン、グリシン、EDTA、NTA、およびその他、ならびに
(ホ) 殺菌剤、例えばアルギン酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、およびその他。

【0044】また、本発明の組成物に用いるのに適当である、前記研磨材、または添加剤を、前記した用途以外の目的で、例えば研磨材の沈降防止のために、補助添加剤として用いることも可能である。

【0045】また、本発明の組成物は、比較的高濃度の原液として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の加工時に希釈して使用することもできる。前述の好ましい濃度範囲は、実際の加工時のものとして記載したのであり、使用時に希釈する使用方法をとる場合、貯蔵または輸送などをされる状態においてはより高濃度の溶液となることは言うまでもない。さらには、取り扱い性の観点から、そのような濃縮された形態で製造されることが好ましい。さらに、組成物中の各成分の溶解性は、その他の成分の種類や含有量により変化する。このため、各成分の添加量を、前記したような好ましい範囲内に設定しても、すべての成分が均一に溶解または分散しなかったり、一度溶解した成分が再度析出することもある。本発明の組成物中のいずれかの成分が凝集した場合、あるいは溶解しているべき成分が析出した場合、再度分散または溶解させれば問題は無いが、使用に当たり余分な操作が必要となってしまう。従って、本発明の組成物は、使用時はもちろん、前記したように濃縮されている状態であっても、均一な溶解または分散状態となっていることが好ましい。具体的には、研磨材としてのコロイダルシリカ、添加剤としての水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水溶性高分子化合物としての分子量1.3×10⁶のヒドロキシエチルセルロース(HEC)を含む研磨用組成物において、HECの含有量が0.25重量%であるとき、TMAHの濃度が0.001～0.3重量%であると、組成物が安定であり、ゲル化などの問題が起こらないので好ましい。

【0046】本発明の研磨用組成物が、アミンまたはアンモニアを含む従来の研磨用組成物に比べて抵抗縞が発生しにくい理由は明らかではないが、ウェーファーのドーパントの濃度に関わらず、一定のケミカルな作用をす

るためと考えられる。本発明の表面処理剤を研磨前のウェーファーに適用したときにも同様の作用をするものと考えられる。また、研磨後のウェーファーのリンスなどに適用した場合には、ドーパントを含む切削屑に対してケミカルな作用を及ぼすために浄化効果が強まるものと考えられる。

【0047】以下は、本発明の研磨用組成物を例を用いて具体的に説明するものである。なお、本発明は、その要旨を超えない限り、以下に説明する諸例の構成に限定されるものではない。

研磨条件

| | |
|-----------|---|
| 研磨機 | 片面研磨機（定盤径810mm）、4ヘッド |
| 被研磨物 | 5インチシリコンウェーファー3枚を外形300mmのセラミックプレートにほぼ均等に貼り付けたもの (抵抗率0.01Ω·cm、結晶方位P<100>) |
| 荷重 | 350g/cm ² |
| 定盤回転数 | 87rpm |
| 研磨パッド | BELLATRIX K0013（鐘紡（株）製） |
| 研磨用組成物供給量 | 6,000cc/分（循環使用） |
| 研磨時間 | 20分 |

【0050】研磨後、ウェーファーを順次洗浄、乾燥した後、全12枚のウェーファーについてマイクロメータを使用して研磨によるウェーファーの厚み変化を求め、その値を平均して研磨速度の代用値とした。

【0051】次にシャドーグラフ（溝尻光学製：LX-230B）を用いて、暗室内でウェーファー表面に光を照射し、スクリーンに映し出される陰影を観察し、抵抗継の発生状況を判定した。判定基準は以下の通りである。

◎：抵抗継は全く観察されなかった。

【0048】

【発明の実施の形態】一次研磨試験

<研磨用組成物の調製>まず、研磨材として、コロイダルシリカ（一次粒径35nm、二次粒径70nm）を攪拌機を用いて水に分散させて、研磨材濃度2重量%のスラリーを調製した。次いで、このスラリーを分割し、表1に記載した添加剤を添加して、研磨用組成物として実施例1～13および比較例1～4の試料を調製した。

【0049】<研磨試験>研磨試験は下記の条件に従って行った。

○：抵抗継はほとんど観察されず、問題ないレベルであった。

×：抵抗継が観察され、問題となるレベルであった。

【0052】またWYKO TOPO-3D（WYKO社（米国）製）対物レンズ1.5倍を使用し、研磨後のウェーファーの表面粗さを測定した。得られた結果は、表1に示すとおりであった。

【0053】

【表1】

| 種類* | 添加剤 | | 研磨速度 (μm/20分) | 表面 状態 | 表面粗さ Ra (nm) |
|--------------------------------------|--------|---------------|------------------|----------|--------------------|
| | | 添加量 (リットル) | | | |
| 実施例 1 KOH | 0.1 g | 9.0 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 2 KOH | 0.5 g | 10.7 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 3 KOH | 2.0 g | 13.2 | ○ | 1.0 | |
| 実施例 4 KOH | 4.0 g | 13.7 | ○ | 1.1 | |
| 実施例 5 NaOH | 0.1 g | 10.6 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 6 NaOH | 2.0 g | 12.7 | ○ | 1.0 | |
| 実施例 7 KC | 0.1 g | 10.0 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 8 KC | 5.0 g | 10.4 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 9 TMAH | 2.0 cc | 10.7 | ○ | 1.0 | |
| 実施例 10 TMAH | 7.5 cc | 11.9 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 11 TMAH | 10 cc | 12.6 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 12 TMAH | 15 cc | 13.7 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 13 TMAH | 40 cc | 14.6 | ○ | 1.0 | |
| 実施例 14 H ₂ O ₂ | 1.5 cc | 6.0 | ○ | 0.9 | |
| 実施例 15 H ₂ O ₂ | 4.5 cc | 8.9 | ○ | 0.9 | |
| 比較例 1 | - | - cc | 4.0 | × | 1.5 |
| 比較例 2 MEA | 4.0 g | 10.2 | × | 1.9 | |
| 比較例 3 AEEA | 4.0 g | 11.3 | × | 2.0 | |
| 比較例 4 PIZ | 4.0 g | 13.5 | × | 1.9 | |

* KOH 水酸化カリウム

NaOH 水酸化ナトリウム

KC 炭酸カリウム

TMAH 水酸化テトラメチルアンモニウム 3.6% 溶液

H₂O₂ 過酸化水素水 30%

MEA モノエタノールアミン

AEEA N-(β-アミノエチル)エタノールアミン

PIZ ピペラジン6水和物

【0054】表1に示した結果より、本発明の研磨用組

成物は低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工において、研磨速度が大きく、抵抗縞の発生の少ない極めて平滑な研磨表面を得ることができることがわかる。

【0055】仕上げ研磨試験

<研磨用組成物の調製>まず、研磨材として、コロイダルシリカ（一次粒径35nm、二次粒径70nm）を攪拌機を用いて水に分散させて、表2に示される研磨材濃

研磨条件

| | |
|-----------|----------------------------------|
| 研磨機 | 片面研磨機（定盤径810mm）、4ヘッド |
| 被研磨物 | 実施例10の研磨済みウェーファー (表面粗さ0.9) |
| 荷重 | 100g/cm ² |
| 定盤回転数 | 60rpm |
| 研磨パッド | Surfin 000 (株)フジミインコーポレーテッド製) |
| 研磨用組成物供給量 | 200cc/分 |
| 研磨時間 | 10分 |

【0057】研磨後のウェファー表面の状態を、前記したのと同じ方法により評価した。得られた結果は、表2に示すとおりであった。

度でスラリーを調製した。次いで、このスラリーを分割し、表2に記載した添加剤を添加し、その後、表2に示される水溶性高分子化合物を添加して研磨用組成物として実施例16～30および比較例5～7の試料を調製した。

【0056】<研磨試験>研磨試験は下記の条件に従って行った。

【0058】

【表2】

| | コロイダルシリカ 添加量 (g/リットル) | 添加剤 | | 水溶性高分子化合物 種類 | 添加量 (g/リットル) | 表面 状態 | 表面粗さ (nm) |
|-------|-----------------------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|----------|--------------|
| | | 種類** | 添加量 (リットル) | | | | |
| 実施例16 | 50 | KOH | 0.5 | g HEC | 5.0 | ◎ | 0.5 |
| 実施例17 | 50 | KOH | 0.05 | g HEC | 5.0 | ◎ | 0.5 |
| 実施例18 | 5 | KOH | 0.2 | g HEC | 0.1 | ◎ | 0.5 |
| 実施例19 | 50 | TMAH | 2.0 | cc HEC | 5.0 | ◎ | 0.5 |
| 実施例20 | 50 | TMAH | 20 | cc HEC | 5.0 | ◎ | 0.5 |
| 実施例21 | 5 | TMAH | 0.5 | cc HEC | 0.2 | ○ | 0.5 |
| 実施例22 | 5 | TMAH | 0.5 | cc HEC | 0.06 | ○ | 0.5 |
| 実施例23 | 5 | TMAH | 60 | cc HEC | 2.5 | ◎ | 0.5 |
| 実施例24 | 5 | TMAH | 10 | cc HEC | 0.04 | ◎ | 0.5 |
| 実施例25 | 5 | TMAH | 10 | cc HEC | 0.015 | ◎ | 0.5 |
| 実施例26 | 5 | TMAH | 30 | cc HEC | 0.2 | ◎ | 0.5 |
| 実施例27 | 5 | TMAH | 1.0 | cc HEC | 0.015 | ◎ | 0.5 |
| 実施例28 | 5 | TMAH | 2.0 | cc PVA | 0.035 | ◎ | 0.5 |
| 実施例29 | 5 | TMAH | 50 | cc PVA | 1.0 | ◎ | 0.5 |
| 実施例30 | 5 | TMAH | 5.0 | cc PVA | 0.2 | ◎ | 0.5 |
| 比較例5 | 50 | NH ₃ | 0.75 | cc HEC | 5.0 | × | 0.7 |
| 比較例6 | 5 | NH ₃ | 0.75 | cc HEC | 0.1 | × | 0.7 |
| 比較例7 | 50 | PIZ | 0.075 | g HEC | 5.0 | × | 0.7 |

** KOH 水酸化カリウム
TMAH 水酸化テトラメチルアンモニウム 3.6% 溶液
NH₃ アンモニア29%溶液
PIZ ピペラジン6水和物
HEC ヒドロキシエチルセルロース（平均分子量 1.3×10⁶）
PVA ポリビニルアルコール（平均分子量 1.3×10⁵）
【0059】表2に示した結果より、本発明の研磨用組成物は低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工において、抵抗縞の発生の少ない極めて平滑な研磨表面を得る

ことができることがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明の研磨用組成物は、抵抗率が0.1Ω·cm以下である低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工において、凹凸のない極めて平滑な研磨表面を形成することができ、研磨速度が大きく、循環使用した場合でも研磨速度の低下が小さいものであること、ならびに本発明の表面処理用組成物は、低抵抗シリコンウェーファーの研磨加工の前後に用いることで、研磨処理における凹凸の発生を低減し、また研磨後の表面浄化に効果の高いものであることは、【発明の概要】の項に前記した通りである。